

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—152947

⑤Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	⑬公開 昭和59年(1984)8月31日
C 08 L 67/00		6911—4 J	
C 08 K 5/09	C A A	6681—4 J	発明の数 1
5/15	C A M	6681—4 J	審査請求 未請求
//(C 08 L 67/00			
63/00)			(全 6 頁)

⑭ポリエステル型ブロック共重合体組成物

大津市堅田2丁目1番3—70

⑮特 願 昭58—28130

⑯発 明 者 小林重夫

⑰出 願 昭58(1983)2月21日

大津市滋賀里2丁目3番地の27

⑱発 明 者 小林琢磨

⑰出 願 人 東洋紡績株式会社

大津市日吉台4丁目8番9号

大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

⑲発 明 者 北川広信

明 細 書

1. 発明の名称

ポリエステル型ブロック共重合体組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類とを反応させて得られたポリエステル型ブロック共重合体に、1官能以上のエポキシ化合物と脂肪族カルボン酸の金属塩を配合してなるポリエステル型ブロック共重合体組成物。

(2) エポキシ化合物が2官能以上のエポキシ化合物であり、ポリエステル型ブロック共重合体に対して0.1～20重量%配合することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のポリエステル型ブロック共重合体組成物。

(3) 脂肪族カルボン酸の金属塩が炭素原子数10以上の脂肪族モノカルボン酸又はポリカルボン酸の元素周期律表第Ⅰ-a族又は第Ⅱ-a族の金属塩であつて、ポリエステル型ブロック共重合体に対して0.1～15重量%配合することを特徴

とする特許請求の範囲第1項記載のポリエステル型ブロック共重合体組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明はゴム状弾性を有するポリエステル型ブロック共重合体組成物に関するものである。更に詳しくは、芳香族ポリエステルとラクトン類とを反応させて得られたポリエステル型ブロック共重合体の成形性、耐熱性、耐水性の改良に関するものである。

芳香族ポリエステルとラクトンを反応したポリマーとしては、結晶性芳香族ポリエステルとラクトンを反応させる方法(特公昭48-4116号)や結晶性芳香族ポリエステルとラクトンを反応させ、得られたブロック初期重合体に多官能アシル化剤を反応させて鎖延長を行なうことを特徴とする方法(特公昭48-4115号)、結晶性芳香族ポリエステルの存在下にラクトンを前者が固相の状態で重合する方法(特公昭52-49037号)等により得られることがすでに報告されている。これらのポリマーは、優れたゴム状弾性特性や耐光性を有

するが、高温に長時間さらされると、強伸度の低下が著しい。又水に対して加水分解を起こしやすく、このままでは、繊維、フィルム、成形材として実用に供しえない。

上記ポリエステル型ブロック共重合体の耐熱性、耐水性を改良するために本発明者らは既に1官能以上のエポキシ化合物を配合することを提案した(特願昭57-44908号)。しかしながら、この組成物は溶融粘度が比較的強く、射出成型およびブロー成型には好ましくないことが判明した。

そこで本発明者らはポリエステル型ブロック共重合体の有する物性を損なうことなく、成形性、耐熱性、耐水性を改良する目的で種々検討を重ねた結果、ポリエステル型ブロック共重合体にエポキシ化合物と脂肪族カルボン酸の金属塩を配合すると所期の目的が達成されることを見出し、本発明に到達した。

すなわち本発明は結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類とを反応させて得られたポリエステル型ブロック共重合体に、1官能以上のエポキシ化

- 3 -

末端に水酸基を有するものである。結晶性芳香族ポリエステルは高重合体を形成した場合の融点が150℃以上のポリエステルであることが好ましい。成形用材料としては、好ましくは分子量5000以上、特に8000以上のものが好ましく、また酸価が1.5当量/モル以下のものが好適である。なお接着材、コーティング材としては分子量5000以下でもよい。

好適な具体例を挙げると、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレートなどのホモポリエステル、ポリエチレンオキシベンゾエート、ポリ-p-フェニレンビスオキシエチレンテレフタレートなどのポリエステルエーテル、主としてテトラメチレンテレフタレート単位又はエチレンテレフタレート単位からなり、他に、テトラメチレン又はエチレンイソフタレート単位、テトラメチレン又はエチレンアジペート単位、テトラメチレン又はエチレンセバケート単位、1,4

- 5 -

化合物と脂肪族カルボン酸の金属塩を配合してなるポリエステル型ブロック共重合体組成物である。

本発明ではポリエステル型ブロック共重合体にエポキシ化合物と脂肪族カルボン酸の金属塩を配合することにより、ポリマーの結晶化が著しく速くなり、射出成型時の冷却時間が短くなり、バリの発生がきわめて少なくなる。また溶融粘度が向上することにより、射出成型のみならずブロー成型も可能となる。さらに本発明の組成物から得られる成型品はポリエステル型ブロック共重合体の本来有する性質の他に、耐熱性、耐加水分解性、透明性に優れ、かつ摩擦特性に優れ、しかも高温時の熱劣化が少ないという特長を有する。

本発明において用いるポリエステル型ブロック共重合体は結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類の反応により得られる。

本発明において結晶性芳香族ポリエステルとは、主としてエステル結合又はエステル結合とエーテル結合とからなるポリマーであつて、少なくとも一種の芳香族基を主たる繰返し単位に有し、分子

- 4 -

-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート単位、テトラメチレン又はエチレン-p-オキシベンゾエート単位などの共重合成分を有する共重合ポリエステル又は共重合ポリエステルエーテルなどである。なお、共重合体の場合にはテトラメチレンテレフタレート又はエチレンテレフタレート単位が60モル%以上含まれることが望ましい。

ラクトン類としては、ε-カプロラクトンが最も好ましく、その他エナントラクトン、カプリロラクトンなども用いられる。ラクトン類を2種以上用いることもできる。

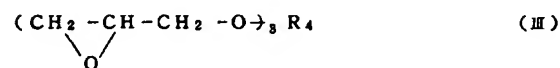
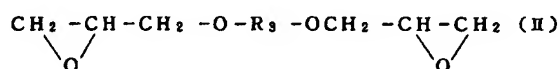
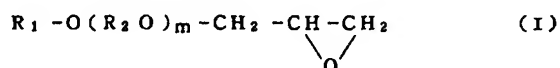
上記結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類との共重合割合はその用途によつて変更しうる。一般的には芳香族ポリエステルの量が増加するとポリマーが硬くなり、強伸度等の機械的性質が向上し、ラクトン類の量が増加するとポリマーが軟くなり、低温特性等が向上する。したがつて重量比で芳香族ポリエステル/ラクトン類が97/3~5/95、好ましくは95/5~30/70の範囲で適宜選択することが好ましい。例えば硬質

- 6 -

の成形物を得る場合には上記割合が95/5～70/30の範囲を選択するのが好適である。

本発明に使用されるポリエステル型ブロック共重合体を得るため、結晶性ポリエステルとラクトン類を反応する際、無触媒でもよいし、触媒を用いてもよい。

本発明に使用されるエポキシ化合物とは、同一分子内に1個以上のエポキシ基を有するものであれば、その構造は特に制限されない。具体的には、下記一般式(I)、(II)、(III)で示される化合物を例示することができる。



(式中、 R_1 は炭素数1～4の側鎖を有するか有しない炭化水素基、 R_2 は側鎖を有するか有しないアルキレン基、 R_3 は側鎖を有するか有しない2価

- 7 -

未満では効果が小さく、20重量%を越えると未反応エポキシ化合物の影響により成形品の表面状態が粗雑になり好ましくない。

エポキシ化合物とポリエステル型ブロック共重合体を熔融混合する際、ポリエステル型ブロック共重合体とエポキシ基の反応は無触媒でも効果が認められるが、触媒を使用するとより著しく促進される。触媒としては、一般にエポキシ類の反応に使用されるものはすべて使用できる。触媒としては一般に、アミン類、リン化合物である。特に好ましくは、トリブチルホスフィンやトリフェニルホスフィン等の3価のリン化合物である。これらの触媒の使用に際しては、2種類以上を併用してもよい。又上記エポキシ化合物や触媒は、一括して入れても分割して入れてもその効果は変わらない。

本発明の脂肪族カルボン酸の金属塩としては、炭素数10以上の脂肪族モノカルボン酸または2価以上のポリカルボン酸の~~アルカリ金属塩~~、例えばステアリン酸、セバシン酸、オクタデシルコハ

- 9 -

の炭化水素基、 R_4 は3価の炭化水素基、 m は0～20の正の数を示す)

さらに具体的には、次のような化合物が例示される。

メチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールモノフェニルモノグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテルなど。

なお、上記本発明のエポキシ化合物はエポキシ価が0.9～1.4当量/gのものが好ましい。

エポキシ化合物としては2官能以上のエポキシ化合物を使用することが好ましく、必要によりモノエポキシ化合物と併用する。

エポキシ化合物の使用量は要求されるポリエステル型ブロック共重合体の末端基の量により異なるが、ポリエステル型ブロック共重合体に対して通常0.1重量%～20重量%である。特に好ましくは0.3重量%～10重量%である。0.1重量%

- 8 -

ク酸、オクタデセニルコハク酸、ドコサンジカルボン酸、ダイマー酸、トリマー酸またはその混合物の元素周期律表第I-a族又は第II-a族の金属塩が含まれる。ここでダイマー酸とは炭素数18の不飽和脂肪酸の二量体化により得られる炭素数36のジカルボン酸であり、トリマー酸とは炭素数18の不飽和脂肪酸の三量体化により得られるトリカルボン酸である。脂肪族ポリカルボン酸としては炭素数20以上、特に26～54個のものが好ましい。また分子量は約1500以下、特に約450～1000のものが好ましい。また、1分子中にカルボキシル基が1個以上、好適には2～4個を有する。さらに実質的に不飽和結合を含まない脂肪族ポリカルボン酸が着色する傾向が少ないので好適である。なお、前述したダイマー酸、トリマー酸も水添して飽和脂肪酸とすることが望まれる。

金属としては例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、バリウム等が特に好ましい。脂肪族カルボン酸はこれらの金属単独又は混合物

- 10 -

により中和されている。また本発明で用いる場合には金属塩の混合物でもよい。但し脂肪族ポリカルボン酸のカルボキシル基の90%以上が中和されていることが好ましい。

脂肪族カルボン酸の金属塩の量はポリエステル型ブロック共重合体に対して約0.1～15重量%、好ましくは0.5～10重量%である。約0.1重量%未満では成形性改良の効果が少なく、約15重量%を越えると機械的性質等に悪影響を及ぼす。

混合方法としては、ポリエステル型ブロック共重合体チップを脂肪族カルボン酸の金属塩、エポキシ化合物等を混ぜ合わせた後、加熱熔融混合する方法等、均一に熔融混合できる方法であれば、特に制限がない。熔融混合温度は、共重合体の結晶融点より3℃高い温度から280℃までが望ましい。混合時間は30秒～120分程度であり、混合方式や温度により決定される。

又、混合時に顔料や各種の安定剤、添加剤を同時に添加しても、本発明の耐加水分解や耐熱老化性への効果は変わらない。

- 11 -

(1) 還元比粘度

次の条件下にて測定

溶媒：フェノール/TCE 重量比 6/4

濃度：50mg/25ml

温度：30℃

(2) メルトインデックス

JIS K6760法に従い、230℃で測定した。

(3) 引張強伸度

ヒートプレスにてチップを2mm厚の平板に成形、ダンベル状3号形試験片を打ち抜き、毎分50mmの速さで伸長し、破断したときの荷重(kg)を初期断面積(mm²)で除した値を強度(kg/cm²)とし、破断するまでの試料の伸びの原試料長に対する割合を伸度(%)とする。

(4) 耐摩耗性

テーパー式摩耗試験器OS-17のホイールを用い、1kgの荷重を加え、1000回、回転させたときの重量(mg)減にて求めた。

- 13 -

本発明の組成物は上述の成分を含み、ポリエステル型ブロック共重合体が実質的にカルボン酸のエステル結合からなり、脂肪族カルボン酸の金属塩も官能基としてカルボン酸のみを有するから、両者は相溶性が良好である。したがってポリエステル・ポリエーテル型のブロック共重合体エラストマーに比べて成形性、機械的性質、透明性等において、優れた特性を発揮する。

また本発明の組成物は結晶化が速く、また熔融粘度が著しく向上する。したがって射出成型のみならず、ブロー成型も可能となる。また本発明の組成物はブロック共重合ポリエステルの本来有する性質を損うことなく、耐熱老化性、耐加水分解性、透明性、摩擦特性に優れるから、各種用途に利用しうる。

以下に実施例でもつて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらでもつて限定されるものではない。なお実施例において、各種物性は以下の要領に従って測定した。

- 12 -

製造例 1.

ポリテトラメチレンテレフタレート70kg、ε-カプロラクトン30kgを反応容器にとり、窒素ガスパージ後、230℃で攪拌しながら2時間熔融反応させた。次に真空下で未反応ε-カプロラクトンを除去した。得られたポリエステル弾性体は還元比粘度1.163、酸価は65当量/10⁶gであつた。また引張破断強度は371kg/cm²、引張破断伸度は708%であつた。

実施例 1.

製造例1で得られたポリエステル型ブロック共重合体チップ1000g、エチレングリコールジグリシジルエーテル及び第1表に示した各種化合物を所定量、ドラムタンブラーに入れ、室温にて30分間攪拌した。混合物を40mmφ2軸押出機を用いて230℃にて押出し、水冷後切断チップ化した。

このチップを100℃にて減圧乾燥後、得られたチップのメルトインデックスを測定した。その結果を第1表に示す。

- 14 -

第 1 表

試料	エポキシ化合物 (例)	化 合 物	添加量	メルトインデックス
1	なし	ダイマー酸ジナトリウム	なし	52
2	0.3	、	0.5 PHR	15
3	0.5	、	、	4.0
4	0.8	、	、	1.0
5	1.0	、	、	0.5
6	0.8	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COONa}$	0.5	5.3
7	、	$\text{NaOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COONa}$	0.5	2.5
8	、	トリフェニルホスフィン	0.1	20.0
9	1.5	トリフェニルホスフィン	0.1	123

またチップをホットプレスを用いて 2 mm 厚の平板に成形した後、引張破断強伸度およびターバ摩耗を測定した。その結果を第 2 表に示す。

- 15 -

230℃で混合して押出し、水冷却後切断してチップ化した。得られたチップの還元比粘度は 1.35、メルトインデックスは 12.3、引張破断強度は 392 kg/cm、引張破断伸度は 508%であつた。

上記チップに実施例 1 と同様にしてダイマー酸ジナトリウムを 0.4 PHR 添加してチップ化した。このチップをホットプレスを用いて 2 mm 厚の平板状し、3 号ダンベル（試料 10）を成形し、ギャーオープン中で 140℃に 12 日間保持した後、引張破断強伸度を測定した。また同様に得られたダンベルを 100℃の温水中に 3 日間保持した後、引張破断強伸度を測定した。

その結果を第 3 表に示す。

なお、ダイマー酸ジナトリウムのみを配合した場合（試料 1）、エポキシ化合物とリン化合物を配合した場合（試料 9）を示す。

- 17 -

第 2 表

試料	引張破断強度 (kg/cm ²)	引張破断伸度 (%)	ターバ摩耗 mm/1000 回
1	371	708	20
2	392	520	10
3	396	496	9
4	403	460	8
5	403	460	8
6	395	497	9
7	397	495	8
8	387	528	10
9	392	508	10

第 1、2 表から明らかなように本発明の組成物（試料 2～7）は溶融粘度の増加が著しく、さらに機械的性質も優れる。

実施例 2.

製造例 1 で得られたポリエステル型ブロック共重合体チップ 1.5 kg とエチレングリコールジグリシジルエーテル 24.0 g、トリフェニルホスフィン 1.3 g をドラムタンブラーに入れ、室温で 30 分間攪拌したのち、40 mm φ 2 軸押出機を用いて

- 16 -

第 3 表

試料	耐熱性 (140℃×12日)		耐水性 (100℃×3日)	
	強度保持率	伸度保持率	強度保持率	伸度保持率
1	55%	41%	0%	0%
9	94	100	85	100
10	85	96	80	100

第 3 表から明らかなように本発明の組成物（試料 10）は耐熱性、耐水性にも優れる。

実施例 2.

製造例 1 で得られたポリエステル型ブロック共重合体チップ 1000 g、グリセリントリグリシジルエーテル及び第 4 表に示した各種化合物を所定量ドラムタンブラーに入れ室温にて、30 分間攪拌後、2 軸押出機で実施例 1 と同様の処理を実施した。

チップを 100℃にて減圧乾燥後、得られるチップのメルトインデックスを測定した。その結果を第 4 表に示す。

- 18 -

昭和58年4月4日

試料	エポキシ 化合物 (価)	化 合 物	P H R	メルトイン デックス
1	なし	—	なし	52
2	0.5	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COONa}$	0.5	0.5
3	0.8	トリフェニルフォスフィン	0.1	1.3

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿



1. 事件の表示

昭和58年特許願第28130号

2. 発明の名称

ポリエステル型ブロック共重合体組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市北区堂島浜二丁目2番8号

(316) 東洋紡績株式会社

代表者 宇 野 收



4. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

(1) 明細書第7頁下から第3～2行目

— 1 —

- 19 -

「 R_1 は炭素数1～4の側鎖を有するか有しない炭化水素基」を「 R_1 は炭素数1～10の炭化水素基」に訂正する。

(2) 同第7頁下から第2行目

「 R_2 は側鎖を有するか有しない」を「 R_2 は炭素数1～4の」に訂正する。

(3) 同第7頁末行～第8頁第1行目

「 R_2 は側鎖を有するか有しない2価の炭化水素基」を「 R_2 は炭素原子1～20の2価の炭化水素基または $-(R_2O)_m-R_2-$ 」に訂正する。

(4) 同第8頁第1行目

「 R_3 は3価の炭化水素基」を「 R_3 は炭素数3～20の3価の炭化水素基」に訂正する。

(5) 同第13頁第3行目

「TCE」を「テトラクロロエタン」に訂正する。

(6) 同第16頁第2表

「引張破断強度 (kg/mm^2)」を「引張破断強度 (kg/cm^2)」に訂正する。

(7) 同第17頁第7行目と第8行目との間に、

「得られたチップのメルトインデックスは1.2、

引張破断強度は397 kg/cm^2 、引張破断伸度は493%であつた。」を挿入する。

(8) 同第19頁第4表「メルトインデックス」の欄

「1.3」を「13」に訂正する。

